

УДК 538.9:669.45

## СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СВИНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

О. Н. БЕЛАЯ<sup>1+</sup>, В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> УО «Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка», ул. Советская, 18, 226050, г. Минск, Беларусь.

<sup>2</sup> УО «Белорусский государственный университет», пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь.

*Представлены результаты исследования структуры и фазового состава быстрозатвердевших фольг свинца и сплавов на его основе. Обнаружено формирование в сплавах Pb–Cd (до 15 ат. %), Pb–Sb (до 20 ат. %) и Pb–Sn (до 30 ат. %) однородного распределения частиц вторичных фаз легирующих элементов и первичных фаз в сплавах при концентрации элементов, близких к эвтектическим. Предложена модель высокоскоростной кристаллизации бинарных эвтектических сплавов свинца.*

### Введение

Высокоскоростное затвердевание жидких сплавов со скоростями, обеспечивающими полное или частичное сохранение структуры жидкости, представляет собой один из способов получения материала с неравновесным составом и дисперсной микроструктурой. Процесс формирования структуры материала при высокоскоростном затвердевании существенным образом отличается от равновесной кристаллизации. Материалы, полученные методами высокоскоростного затвердевания, обладают рядом свойств, которые обуславливают возможность их широкого применения в науке и технике [1, 2]. Если вначале основное внимание уделялось металлам, в которых при высокоскоростном затвердевании формировалось аморфное состояние, то в последние годы ведутся исследования материалов, в которых образуется микрокристаллическая структура [3]. Микрокристаллическая структура более устойчива к термическому воздействию, чем аморфная, что и обуславливает перспективность проведения исследований по синтезу материалов, в которых формируется такая структура в процессе высокоскоростного затвердевания. К таким материалам относятся сплавы свинца. Быстрозатвердевшие фольги сплавов на основе свинца могут быть использованы в качестве припоев с однородным распределением мелкодисперсных фаз. Широкое применение фольги на основе свинца получили при нанесении защитных покрытий, при изготовлении аккумуля-

торных пластин и подшипников, а также в качестве электродов. В связи с этим цель работы – исследование структуры и фазового состава быстрозатвердевших фольг сплавов на основе свинца.

### Методика эксперимента

Фольги используемых материалов получены при затвердевании капли расплава (~ 0,2 г), инжектированной на внутреннюю поверхность вращающегося медного цилиндра. Линейная скорость поверхности цилиндра 15 м/с. Толщина используемых фольг составляла 30...80 мкм. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [3], была не менее  $10^6$  град/с. Изучение топографии поверхностей фольг проводили на растровом электронном микроскопе LEO 1445 VP. Для анализа распределения анализируемых элементов осуществлялось сканирование по заданной линии. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении. Измерения параметра элементарной ячейки кристаллической решетки  $a$  проведены по положению дифракционной линии 333. Параметр элементарной ячейки определен из формулы Вульфа–Брэгга, относительная погрешность определения  $a$  около 0,01%.

### Результаты и их обсуждение

На всех дифрактограммах фольг свинца, легированного кадмием, индием, оловом, сурьмой и

+ Автор, с которым следует вести переписку.

висмутом (до 20 ат. %), наблюдались дифракционные линии 111, 220, 200, 211, 222, 311, 400, 420 и 333, принадлежащие свинцу. Из этого следует вывод, что основной фазой в исследуемых фольгах является твердый раствор на основе свинца. В зависимости от легирующего элемента параметр элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца может изменять свое значение по-разному. На рис. 1 представлены зависимости параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца от концентрации легирующего элемента. Для определения параметра элементарной ячейки использовалась дифракционная линия 333.

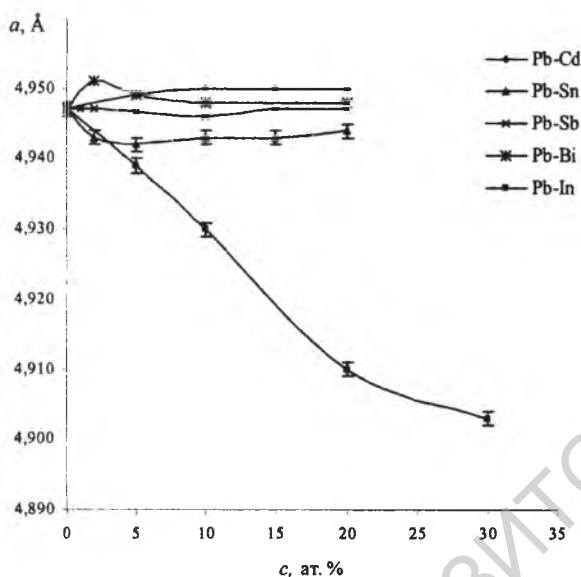


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца в быстрозатвердевших фольгах от концентрации легирующего элемента

В фольгах сплавов систем Pb–Cd, Pb–Sn и Pb–Sb величина параметра элементарной ячейки  $a$  твердого раствора на основе свинца незначительно зависит от концентрации кадмия, олова и сурьмы. Изменение параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца составляет  $0,06 \pm 0,08\%$  при относительной ошибке определения  $0,02\%$ . Растворимость кадмия в свинце при комнатной температуре составляет  $< 3,6$  ат. %, растворимость сурьмы в свинце –  $< 0,75$  ат. %, растворимость олова в свинце –  $3,2$  ат. % [5]. Величина растворимости связана с различием атомных радиусов свинца и легирующего элемента ( $r_{Pb} = 1,75$  Å;  $r_{Cd} = 1,52$  Å;  $r_{Sb} = 1,61$  Å;  $r_{Sn} = 1,58$  Å [3]), а также различием валентностей (для кадмия и сурьмы) и типом кристаллической решетки (свинец обладает г.ц.к решеткой, кадмий – г.п.у решеткой, сурьма – ромбоэдрической, олово – тетрагональной). Вследствие указанных различий происходит незначительное изменение параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца при легировании кадмием, оловом и сурьмой.

В фольгах сплавов системы Pb–In наблюдается уменьшение параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца происходит вследствие образования твердого раствора замещения в соответствии с равновесной диаграммой состояния [4]. Индий характеризуется тетрагональной кристаллической решеткой, отличными от свинца атомным радиусом ( $r_{In} = 1,66$  Å) и валентностью. Поэтому при легировании свинца происходит изменение параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца. В фольгах сплавов системы Pb–In методом рентгеноструктурного анализа обнаружены только дифракционные отражения, соответствующие твердому раствору на основе свинца. При этом рентгеноспектральный микроанализ выявил однородное распределение элементов в твердом растворе в исследуемом интервале концентраций.

Фольги сплавов системы Pb–Bi при концентрации висмута до 20 ат. % характеризуются незначительным изменением параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца. Растворимость висмута в свинце при комнатной температуре составляет менее 18 ат. % [4]. Висмут обладает ромбоэдрической кристаллической решеткой и отличной от свинца валентностью. Однако небольшое различие атомных радиусов свинца и висмута ( $r_{Bi} = 1,82$  Å) приводит к незначительному изменению параметра элементарной ячейки твердого раствора на основе свинца при легировании висмутом.

При исследовании поверхности фольг сплавов систем Pb–Cd, Pb–Sn, Pb–Sb методом растровой электронной микроскопии было установлено, что в них при определенной концентрации легирующих элементов наблюдается выделение второй фазы. С помощью метода секущих были определены средние размеры выделившихся фаз и построены гистограммы распределения частиц второй фазы по размерным группам. Средний размер частиц кадмия в фольгах Pb–10 ат. % Cd составляет 0,25 мкм, в фольгах Pb–20 ат. % Cd – 0,45 мкм. Средний размер частиц  $\beta$ -Sn фазы в фольгах Pb–20 ат. % Sn составляет 0,20 мкм, в фольгах Pb–40 ат. % Sn – 0,85 мкм. Средний размер частиц сурьмы в фольгах Pb–10 ат. % Sb составляет 0,25 мкм, в фольгах Pb–20 ат. % Sb – 0,35 мкм.

Как видно (рис. 2), гистограммы фольг свинца с концентрациями легирующих элементов, близкими к их предельной растворимости в свинце, имеют ниспадающий вид. Максимальной размерной группой в них является первая группа  $0 \dots 0,25$  мкм. Объем частиц, попадающих в нее, составляет  $50 \dots 75\%$  от общего количества частиц. Фольги исследуемых сплавов, состав которых близок к эвтектическим концентрациям, характеризуются большими значениями среднего размера частиц по сравнению с вышеописанными фольгами. Гистограммы распределения частиц по раз-

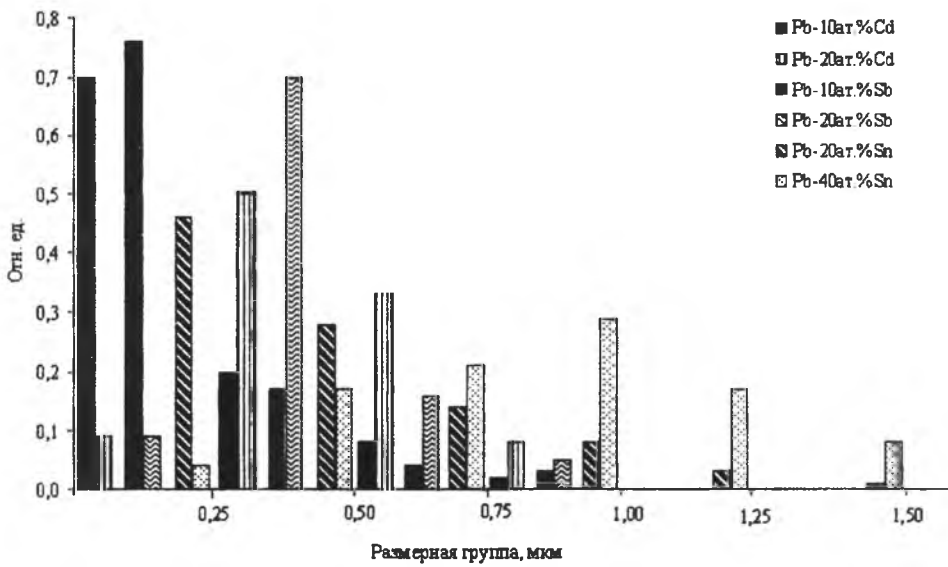


Рис. 2. Распределение частиц второй фазы по размерным группам в фольгах сплавов на основе свинца

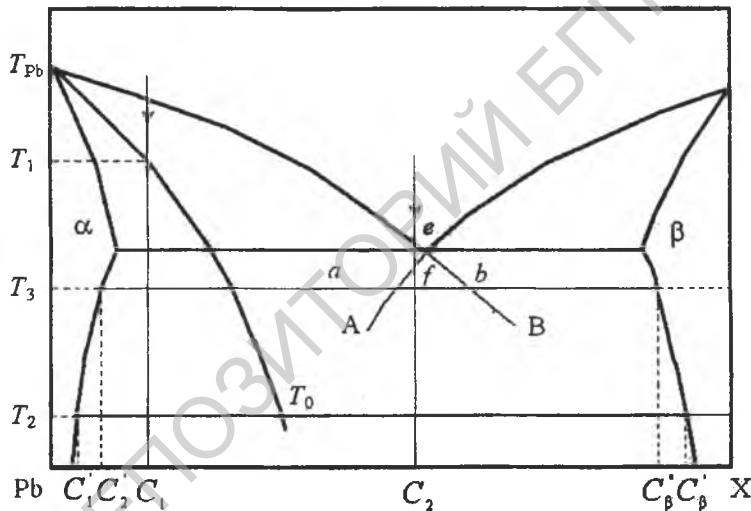


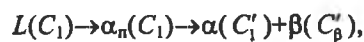
Рис. 3. Диаграмма состояния бинарных сплавов с эвтектикой

мерным группам характеризуется наличием максимума.

Исходя из того, что сплавы с различными концентрациями легирующих элементов характеризуются отличными по размерам выделениями вторых фаз, а также различными распределениями по размерным группам, можно предположить, что механизм их образования различен. Исследуемые системы Pb–Cd, Pb–Sn, Pb–Sb относятся к эвтектическим, их диаграмма состояния схематически изображена на рис. 3.

На диаграмме состояния (рис. 3) рассмотрим линию  $T_{Pb}T_0$ . Для любой точки этой линии свободные энергии жидкой фазы и твердого раствора на основе свинца при  $T_1$  и  $C_1$  совпадают. При охлаждении жидкой фазы  $L(C_1)$  ниже линии  $T_{Pb}T_0$  (до температуры  $T_2$ ) термодинамически возможен ее переход в твердую фазу (твердый раствор на основе свинца) без перераспределения компонентов [4]. В этом случае при перемещении фронта

кристаллизации происходит «захват» легирующего компонента (Cd, Sn, Sb) и образуется пересыщенный твердый раствор Cd, Sn или Sb в свинце ( $\alpha_n(C_1)$ ) [2, 6]. Однако, реальная температура для него является относительно высокой и, благодаря диффузии, происходит частичный распад пересыщенного твердого раствора. При этом происходит выделение вторичной фазы  $\beta$  (твердого раствора на основе Cd, Sn или Sb) из пересыщенного твердого раствора. Таким образом, при концентрациях легирующего элемента ( $C_1$ ) близких к предельной растворимости фазовое превращение происходит по следующей схеме:



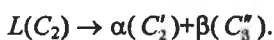
где значения  $C'_1$  и  $C'_\beta$  указаны на диаграмме состояния (рис. 3).

В данном случае выделяемые частицы второй фазы  $\beta$  являются вторичными. Распад пересыщен-

ного твердого раствора  $\alpha_n(C_1)$  может начаться в процессе охлаждения фольги и продолжаться при комнатной температуре.

Зарождение частиц второй фазы при концентрациях легирующих элементов, близких к их предельной растворимости в свинце, является гетерогенным. Гетерогенное зарождение связано с образованием зародышей новой фазы преимущественно на определенных местах, таких как границы зерен, дислокации, дефекты упаковки, скопления вакансий и др. Фольги сплавов систем Pb–Cd, Pb–Sn и Pb–Sb имеют микрокристаллическую структуру. Как будет показано далее, около 70% зерен в данных фольгах приходится на три соседние размерные группы, то есть можно говорить об однородном распределении зерен по размерам. В данных условиях кристаллизации также происходит однородное распределение дислокаций, дефектов упаковки и скоплений вакансий. В связи с вышесказанным распределение частиц второй фазы в условиях высокоскоростного затвердевания является однородным.

Для рассмотрения процессов, протекающих при концентрациях легирующих элементов, близких к эвтектическим, линии ликвидус гипотетически проведены в область температур, лежащих ниже эвтектической температуры ( $CA$  и  $CB$ ). При значительном охлаждении расплава состава  $C_2$  (до температуры  $T_3$ ) жидкий раствор пересыщен свинцом и легирующим элементом (Cd, Sn или Sb). Степень пересыщения расплава свинцом определяется отрезком  $bf$ , а степень пересыщения расплава легирующим элементом – отрезком  $af$  [7]. В переохлажденной жидкости из-за перераспределения компонентов происходит образование областей, обогащенных либо компонентом А, либо компонентом Б. Поэтому из жидкой фазы будет происходить выделение двух фаз: твердого раствора на основе свинца и твердого раствора на основе легирующих его элементов. Таким образом, при концентрациях легирующих элементов, близких к эвтектическим, происходит образование квазиэвтектической структуры по схеме:



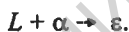
В этом случае выделяемые частицы второй фазы  $\beta$  являются первичными.

Зарождение частиц второй фазы происходит следующим образом. В случае возникновения флуктуации по основному элементу (образования твердого раствора на основе свинца) наблюдаются обеднение соседних областей свинцом и, соответственно, обогащение их легирующим элементом. В обогащенных легирующим элементом областях образуются твердые растворы на основе легирующего элемента, то есть происходит зарождение первичных фаз непосредственно из расплава. В свою очередь выделения первичных фаз легирующего элемента окружаются обогащенными свинцом областями, в которых происходит выде-

ление твердого раствора на основе свинца и так далее. Таким образом происходит однородное распределение фаз в сплавах при концентрациях легирующих элементов, близких к эвтектическим.

Таким образом, на основании построенной модели, образование частиц второй фазы при высокоскоростном затвердевании в зависимости от состава сплава происходит двумя путями. При концентрациях легирующего элемента близких к предельной растворимости происходит кристаллизация с «захватом», в результате которой происходит выделение вторичных дисперсных частиц второй фазы при распаде пересыщенного твердого раствора. В фольгах сплавов с концентрацией легирующего элемента, близких к эвтектической, происходит выделение первичных частиц второй фазы непосредственно из жидкой фазы в результате квазиэвтектического превращения.

Сплавы системы Pb–Bi относятся к сплавам, в которых возможно протекание перитектической реакции. При концентрации висмута 23–36 ат. % при кристаллизации жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами ( $\alpha$ -фазой) и образует новый вид кристаллов –  $\epsilon$ -фазу [4]. То есть происходит следующая реакция:



При малых и средних скоростях охлаждения в сплаве  $\alpha$ -фаза не успевает раствориться. Следовательно, по окончании реакции в структуре будут продукты перитектической реакции ( $\epsilon$ -фаза) и оставшиеся избыточные первичные  $\alpha$ -кристаллы.

В условиях высокоскоростного затвердевания происходит вырождение перитектической реакции, состоящее в отсутствии кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора. То есть при кристаллизации вся жидкость превращается непосредственно в  $\epsilon$ -фазу по следующей схеме:



Описанный механизм наблюдали ранее и для систем Al–Ti и Zn–Cu [8].

В связи с описанными изменениями, при использовании высоких скоростей охлаждения представляет интерес исследовать фольги сплавов Pb–Bi в области существования  $\epsilon$ -фазы.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в сплавах, содержащих менее 25 ат. % Bi, наблюдаются дифракционные отражения, принадлежащие твердому раствору на основе свинца. В фольгах с содержанием висмута 25, 30 и 33 ат. % указанные отражения не обнаружены. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных межплоскостных расстояний дифракционных отражений позволило заключить, что они соответствуют  $\epsilon$ -фазе. На рентгенограммах быстрозатвердевших фольг Pb–40 ат. % Bi помимо дифракционных линий  $\epsilon$ -фазы присутствуют дифракционные отражения, которые, как показал расчет, принадлежат висмуту.

Явление вырождения перитектической реакции было обнаружено в проведенных ранее исследованиях [3, 9; 10]. Однако авторы этих исследований ограничились лишь утверждением о вырождении перитектической реакции, свойства же самой  $\epsilon$ -фазы не изучены. Указанная фаза имеет гексагональную решетку, параметры решетки изменяют свои значения в зависимости от концентрации висмута (таблица) [11]. В связи с тем, что атомный радиус висмута больше атомного радиуса свинца, при увеличении концентрации висмута происходит изменение кристаллической решетки матрицы в сторону увеличения параметра  $c$ .

Параметры решетки  $\epsilon$ -фазы в быстрозатвердевших фольгах Pb–Bi

Концентрация Bi	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$
25 ат. %	3,505	5,734	1,636
30 ат. %	3,505	5,782	1,649
33 ат. %	3,505	5,784	1,650
40 ат. %	3,505	5,788	1,651

## Выводы

1. Быстрозатвердевшие фольги бинарных сплавов свинца с кадмием, сурьмой и оловом состоят из твердых растворов свинца и легирующих элементов. Распределение в фольгах выделений легирующих элементов при концентрации, близкой к их максимальной растворимости в свинце, по размерным группам является монотонно убывающей с увеличением размерных групп, а при концентрациях, близких к эвтектическим, характеризуются максимумом. В фольгах сплавов свинца с 25...33 ат. % висмута отсутствуют выделения первичной фазы.

2. Предложена модель высокоскоростной кристаллизации бинарных эвтектических сплавов свинца, учитывающая сверхвысокие скорости охлаждения и значительное переохлаждение расплавов, приводящие к «захвату» легирующих элементов кристаллизующейся фазой с последующим

распадом пересыщенного твердого раствора или квазиэвтектическому превращению, объясняющая формирование однородного распределения дисперсных вторичных или первичных выделений второй фазы в объеме фольги.

3. В фольгах сплавов системы Pb–Bi, содержащих 25...33 ат. % Bi, обнаружено вырождение перитектической реакции.

## Литература

1. Калининченко, А.С. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика / А.С. Калининченко, Г.В. Бергманн. – Мн.: Технопринт, 2001. – 367 с.
2. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев [и др.]; под общ. ред. Б.С. Митина. – М.: «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. – 400 с.
3. З. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
4. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
5. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. Кикоина И.К. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
6. Елсукова, Т.Ф. Закономерности и механизм циклической деформации, статистика развития усталостных трещин в свинце и сплавах на его основе / Т.Ф. Елсукова, В.Е. Панин // ФММ. – 2004. – Т. 97, № 1. – С. 121–128.
7. Таран, Ю.Н. Структура эвтектических сплавов / Ю.Н. Таран, В.И. Мазур. – М. Металлургия, 1978. – 312 с.
8. Kerr, H.W. On Equilibrium and Non-Equilibrium Peritectic Transformations / H.W. Kerr, J. Cisse, G.F. Bolling // Acta Metallurgica. – 1974. – Vol. 22, № 6. – P. 667–681.
9. Структура и свойства быстрозакаленных сплавов Pb–Bi / Е.М. Савицкий [и др.] // Металлы. – 1982. – № 3. – С. 93–98.
10. Untersuchung an schnell abgeschreckten Schmelzen binärer Bi-Elementlegierungen / Y.V. Jefimov [et al.] // Z. Metallkde. – 1984. – Vol. 75, № 9. – P. 709–713.
11. Белая, О.Н.  $\epsilon$ -фаза в быстрозатвердевших фольгах сплавов системы Pb–Bi / О.Н. Белая, В.Г. Шепелевич // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Могилев 21–22 апреля, 2005 г. / Бел.-росс. ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2005. – Ч. 1. – С. 139–140.

Belaya O. N. and Shepelevich V. G.

Structure and phase composition of lead-based alloys obtained by rapid solidification.

The research results of structure of rapidly solidified foils of lead and its alloys are presented. Formation in alloys Pb–Cd (up to 15 at. %), Pb–Sb (up to 20 at. %) and Pb–Sn (up to 30 at. %) homogeneous distribution particles secondary phases of alloying elements and primary phases in alloys at concentration of the elements close to eutectical.

Поступила в редакцию 21.05.2009.

© О. Н. Белая, В. Г. Шепелевич, 2009.